

DERWENT-ACC-NO: 2002-165280

DERWENT-WEEK: 200624

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Production of nanoscale corundum powder, for  
making dense sintered alumina molding or laminate for  
e.g. electronics, sensor, microreactor, ceramic  
filter or catalyst support, involves removing salt after  
precipitation and before calcination

INVENTOR: DRUMM, R; GOEBBERT, C ; GOSSMANN, K ; NONNINGER, R ;  
SCHMIDT, H

PRIORITY-DATA: 2000DE-1035679 (July 21, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
US 7022305 B2	April 4, 2006	N/A
000 C01F 007/00		
DE 10035679 A1	January 31, 2002	N/A
004 C04B 035/111		
<b>WO 200208124 A2</b>	January 31, 2002	G
000 C01F 007/30		
AU 200182003 A	February 5, 2002	N/A
000 C01F 007/30		
EP 1301434 A2	April 16, 2003	G
000 C01F 007/30		
US 20030098529 A1	May 29, 2003	N/A
000 C04B 035/10		
JP 2004504256 W	February 12, 2004	N/A
027 C01F 007/30		
AU 2001282003 A8	September 15, 2005	N/A
000 C01F 007/30		

INT-CL (IPC): B32B018/00, B82B003/00 , C01F007/00 , C01F007/02 ,  
C01F007/30 , C01F007/44 , C04B035/10 , C04B035/111 , C04B035/626

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 10035679A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - In the production of nanoscale corundum powder (I) by preparing an alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) precursor, (II) by treating an aqueous solution of an aluminum (Al) compound with seed crystals and adding a base and then converting (II) to (I) by calcination at elevated temperature, the salts present are separated before calcination, then (II) is calcined at 700-975 deg. C and fines (less than 40 nm) are removed if necessary.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(a) (I) with an alpha - $\text{Al}_2\text{O}_3$  content of not less than 80 wt.% and density of not less than 3.90 g/cm<sup>3</sup>, produced by this process;

(b) compositions containing this (I) and usual processing aids;

(c) a process for making dense sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$  moldings from these compositions by molding in a usual way to a molding or a constituent of a laminated structure and then sintering.

USE - The compositions containing (I) and usual processing aids are used for making dense sintered alumina moldings (claimed). The components and laminated systems are useful in (micro) electronics, gas, pressure and piezo-sensors, microsystems, e.g. microreactors, ceramic filters and catalyst supports.

ADVANTAGE - Dense moldings are normally produced by sintering corundum powder at 1300-1600 deg. C, depending on the particle size. The synthesis temperature can be reduced to 1000 deg. C with nanoparticles produced by seeding or 1100-1300 deg. C for nanoparticles produced from salt solutions. However, a synthesis temperature of 1000 deg. C is too high for many purposes, especially co firing in microelectronics. Using only weakly agglomerated nanoscale corundum powder makes it possible to reduce the synthesis temperature to less than 1000 deg. C and produce laminated systems in a single co firing.



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 35 679 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 04 B 35/111**  
C 04 B 35/626  
C 01 F 7/02

⑲ Aktenzeichen: 100 35 679.6  
⑳ Anmeldetag: 21. 7. 2000  
㉔ Offenlegungstag: 31. 1. 2002

**DE 100 35 679 A 1**

⑦① **Anmelder:**

Institut für Neue Materialien gemeinnützige GmbH,  
66123 Saarbrücken, DE

⑦④ **Vertreter:**

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803  
München

⑦② **Erfinder:**

Drumm, Robert, 66113 Saarbrücken, DE; Goebbert,  
Christian, 66111 Saarbrücken, DE; Gossmann, Kai,  
66128 Saarbrücken, DE; Nonninger, Ralph, 66129  
Saarbrücken, DE; Schmidt, Helmut, 66130  
Saarbrücken, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ **Nanoskalige Korundpulver, daraus gefertigte Sinterkörper und Verfahren zu deren Herstellung**

⑤⑦ Nanoskalige Korundpulver sind dadurch erhältlich, daß man zunächst einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor herstellt durch Versetzen einer wässrigen Lösung einer Aluminiumverbindung mit Keimkristallen und Zugabe einer Base und den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor dann durch Calcinieren bei erhöhter Temperatur in Korund überführt, wobei man vor der Calcinierung die neben dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor vorhandenen Salze abtrennt, das erhaltene Produkt bei Temperaturen von 700 bis 975°C calciniert und gegebenenfalls vorhandene Feinanteile entfernt. Die erhaltenen Korundpulver können bei Temperaturen  $\leq 1200^\circ\text{C}$  zu Formkörpern oder Bestandteilen von Mehrschichtsystemen gesintert werden.

**DE 100 35 679 A 1**

[0001] Die Erfindung betrifft nanoskalige Korundpulver, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verarbeitung zu Sinterkörpern.

[0002] Pulverförmiger Korund ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ist ein wichtiger Rohstoff zur Herstellung von Aluminiumoxidkeramik, die grundsätzlich auf zwei Wegen erfolgen kann. Ein Weg geht aus von Formkörpern, die direkt aus Korundpulver ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver) gefertigt sind, der andere von Formkörpern, die aus einer  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Vorstufe (beispielsweise der  $\gamma$ - oder  $\theta$ -Phase) bestehen, welche dann in situ in die  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase umgewandelt wird.

[0003] Bei der Verarbeitung üblicher Korundpulver zu dichten Sinterkörpern liegt die Sintertemperatur des Korund, je nach verwendeter Ausgangsteilchengröße, zwischen 1300 und 1600°C. Es hat vielfache Versuche gegeben, die Sintertemperatur von Korund zu reduzieren bzw. die thermodynamisch stabile  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase bei wesentlich niedrigen Temperaturen zu erreichen. Wichtigster Hinderungsgrund dabei ist die hohe Aktivierungsenergie der homogenen Nukleation, die kinetisch stark verzögert ist, so dass sich aus den anderen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen (z. B. der  $\gamma$ - oder  $\theta$ -Phase) eine solche Nukleation nur bei höheren Temperaturen erreichen lässt, da hier die Diffusionskoeffizienten höher liegen. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, durch Zugabe von Keimen die Umwandlungstemperatur deutlich zu erniedrigen; siehe EP-A-554908, US-A-4657754 und WO 98/55400.

[0004] Beispielsweise beschreibt die US-A-4657754 nanoskaligen Korund mit einer mittleren Partikelgröße von 20 und 50 nm ("Nanokorund"), der durch Bekeimen hergestellt wird, wodurch die Synthesetemperatur so reduziert werden kann, dass bei 1000°C  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver mit einer Dichte von 3,78 g/cm<sup>3</sup> (entspricht 95% der theoretischen Dichte) vorliegt.

[0005] Weng et al. beschreiben in der CN-A-1085187 ein anderes Verfahren aus Salzlösungen, das ebenfalls Nanokorund von 10 bis 15 nm Durchmesser bei Synthesetemperaturen von 1100 bis 1300°C ergibt.

[0006] Eine Synthesetemperatur von 1000°C ist jedoch für viele Zwecke zu hoch, insbesondere für Cofiringprozesse in der Mikroelektronik mit Folien oder das Dichtsintern von Pasten. Gleiches gilt für die relativ hohe Sintertemperatur herkömmlicher Korundpulver von 1300 bis 1600°C.

[0007] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass über eine besondere Verfahrenstechnik die Synthesetemperatur auf Werte unter 1000°C abgesenkt werden kann, wobei ein nur schwach agglomeriertes nanoskaliges Korundpulver erhalten wird, das bei niedrigeren Sintertemperaturen gesintert werden kann. Diese gering erscheinende Verbesserung ist von eminenter technischer Bedeutung, da hierdurch ein deutlich breiteres Anwendungsfeld bearbeitet werden kann. Beispielsweise können neuartige Merhschichtsysteme in einem einzigen Cofiring-Schritt verarbeitet werden (wozu zuvor mehrere Sinterschritte bei höheren Temperaturen erforderlich waren), da nun alle enthaltenen Mehrschichtelemente bei der niedrigeren Sintertemperatur verdichtet werden können.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen Korundpulvern, bei dem man zunächst einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor herstellt durch Versetzen einer wässrigen Lösung einer Aluminiumverbindung mit Keimkristallen und Zugabe einer Base und den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor dann durch Calcinieren bei erhöhter Temperatur in Korund überführt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man vor der Calcinierung die neben dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor vorhandenen Salze abtrennt, das erhaltene Produkt bei Tempe-

turen von 700 bis 975°C calciniert und gegebenenfalls vorhandene Feinanteile (< 40 nm) entfernt.

[0009] Zur Herstellung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursors geeignete Aluminiumverbindungen sind vorzugsweise wasserlösliche Aluminiumsalze wie Aluminium(III)nitrat, Aluminium(III)chlorid, Aluminium(III)acetat oder Aluminium(III)ethylat.

[0010] Diese Aluminiumverbindungen werden z. B. in deionisiertem Wasser gelöst und mit Keimkristallen versetzt, die vorzugsweise eine Partikelgröße < 100 nm aufweisen. Beispiele für geeignete Keime sind Korund- oder Diaspor-Keime.

[0011] Durch Zugabe einer Base bildet sich während einer Reifezeit der gewünschte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor, der zur Umwandlung in Korund bei Temperaturen unter 1000°C erforderlich ist. Beispiele für verwendbare Basen sind anorganische oder organische Basen, wie Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumhydroxid, Ammoniak, Harnstoff, aliphatische und aromatische Amine, wobei thermisch abtrennbare Basen wie Ammoniak besonders bevorzugt sind.

[0012] Die Ausfällung bzw. Reifung erfolgt gewöhnlich bei Temperaturen von 50 bis 100°C, vorzugsweise 70 bis 90°C und besonders bevorzugt 80 bis 90°C, über einen Zeitraum von 20 bis 145 Stunden, bevorzugt 60 bis 90 Stunden und besonders bevorzugt 70 bis 80 Stunden.

[0013] Nach dieser Reifung erfolgt die n-Korund-Herstellung vorzugsweise nach den folgenden beiden alternativen Methoden.

[0014] Bei der Methode 1 wird das wässrige Lösungsmittel vorzugsweise durch Gefriertrocknung entfernt und die als Verunreinigungen enthaltenen Salze werden bei Temperaturen von 150 bis 500°C, beispielsweise 400°C, thermisch zersetzt. Das erhaltene Produkt wird mechanisch zerklüftet und durch Calcinieren bei Temperaturen von 700 bis 975°C, vorzugsweise 750 bis 950°C und insbesondere 800 bis 900°C in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  umgewandelt. Die Calcinierung erfolgt gewöhnlich über einen Zeitraum von 1 bis 3 Stunden.

[0015] Das nach der Methode 1 erhaltene Korundpulver zeichnet sich durch einen hohen Korundanteil aus, enthält jedoch als Nebenphase noch einen geringen Feinanteil (< 40 nm), der hauptsächlich aus Nicht- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen besteht. Erfindungswesentlich ist es, diesen Feinanteil zumindest weitgehend zu entfernen, um eine spätere Verdichtung der nanoskaligen Korundpulver bei Sintertemperaturen  $\leq$  1200°C zu ermöglichen.

[0016] Die Abtrennung des Feinanteils erfolgt vorzugsweise durch Zentrifugation. Hierzu wird das hergestellte Korundpulver mit Hilfe eines Dispergiermittels (Oberflächenmodifikator) in wässriger Lösung dispergiert und anschließend ein- oder mehrmals zentrifugiert. Geeignete Dispergiermittel sind z. B. anorganische Säuren (vorzugsweise  $\text{HNO}_3$ ), aromatische oder aliphatische Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, aromatische oder aliphatische Oxacarbon-säuren, wie Trioxadecansäure (TODS),  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen und Aminosäuren. Die Dispergiermittelkonzentration wird der spezifischen Oberfläche des synthetisierten Korundpulvers angepasst, so dass beispielsweise 4–5  $\mu\text{mol}$  Dispergiermittel pro m<sup>2</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche zur Verfügung stehen.

[0017] Bei der Methode 2 wird die vorhandene Salzbelastung durch Dialyse reduziert oder entfernt. Dazu wird die den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor enthaltende Lösung in Dialyseschläuche gefüllt und in deionisiertem Wasser eingelagert. Die dialysierte Lösung wird anschließend eingefroren und gefriertrocknet. Das erhaltene Pulver kann zur vollständigen Entfernung des noch vorhandenen Salzgehaltes gegebenenfalls noch bei 150 bis 500°C (z. B. 400°C) calciniert werden. Die Umwandlung des Pulvers in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  erfolgt wie

bei Methode 1 durch Calcinieren bei Temperaturen von 700 bis 975°C, vorzugsweise 750 bis 950°C und insbesondere 800 bis 900°C.

[0018] Bei dieser Methode 2 entsteht während der Synthese kein oder nur eine geringe Menge Feinanteil aus Nicht- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen, so dass das erhaltene  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver nach einer Oberflächenmodifizierung mit geeigneten Oberflächenmodifikatoren, wie anorganischen Säuren (vorzugsweise  $\text{HNO}_3$ ), aromatischen oder aliphatischen Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, aromatischen oder aliphatischen Oxacarbonsäuren, z. B. Trioxadecansäure (TODS),  $\beta$ -Dicarboxylverbindungen oder Aminosäuren, direkt bei Sinter-temperaturen  $\leq 1200^\circ\text{C}$  verdichtet werden kann. Die Menge des Oberflächenmodifikators wird der spezifischen Oberfläche des synthetisierten Korundpulvers angepasst, so dass beispielsweise 4–5  $\mu\text{mol}$  Dispergiertmittel pro  $\text{m}^2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche zur Verfügung stehen. Die Oberflächenmodifizierung kann z. B. mittels Kugelmühle (3–4 h, Aluminiumoxid-Mahlkugeln  $\leq 1$  mm), Mörsermühlen, Dreiwälzenstuhl oder Knetaggregat erfolgen, angepasst an die darauf folgende Formgebungstechnik.

[0019] Danach liegt ein redispergierbares Korundpulver vor, dass über unterschiedliche Formgebungsverfahren wie Foliengießen, Siebdruck, Tampondruck, Elektrophorese, Schlickerguß, Extrusion, Spritzguß, weiterverarbeitet werden kann. Die mittlere Primärpartikelgröße beträgt gewöhnlich 30 bis 150 nm, vorzugsweise 40 bis 100 nm und besonders bevorzugt 50 bis 70 nm. Das Korundpulver ist im redispergierten Zustand nur schwach agglomeriert. Es hat eine Phasenreinheit (Gehalt an  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) von  $\geq 80$ , vorzugsweise  $\geq 90$  und insbesondere  $\geq 95$  Gew.-% und eine Dichte von  $\geq 3,90$   $\text{g}/\text{cm}^3$ , vorzugsweise  $\geq 3,93$   $\text{g}/\text{cm}^3$ , besonders bevorzugt  $\geq 3,95$   $\text{g}/\text{cm}^3$ .

[0020] Das erfindungsgemäß hergestellte Korundpulver wird zur weiteren Formgebung mit üblichen Verarbeitungshilfsmitteln, z. B. organischen Lösungsmitteln, Bindemitteln, Weichmachern, vermischt. Als Lösungsmittel eignen sich z. B. Ethylenglycol, Diethylenglycolmonobutylether und Diethylenglycolmonoethylether, einzeln oder als Gemische. Beispiele für verwendbare Bindemittel sind Cellulose-derivate wie Hydroxypropylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Acrylat-Polymere und -Oligomere, Methacrylate wie Tetraethylenglycol-dimethacrylat und Polyethylenglycol-dimethacrylat. Eingesetzt werden dabei z. B. 15 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf den eingewogenen Feststoff. Als Weichmacher werden beispielsweise Polyethylenglycol-dimethacrylate, Polyethylenglycole (z. B. PEG 600, PEG 800, PEG 1000, PEG 2000, PEG 6000) verwendet. Eingesetzt werden z. B. 25 Gew.-%, bezogen auf das eingewogene Bindemittel.

[0021] Die erfindungsgemäßen nanoskaligen Korundpulver eignen sich zur Herstellung von dichten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkörpern in Form von Bauteilen oder Bestandteilen von mehrschichtigen Strukturen. Spezielle Anwendungsgebiete dieser Bauteile und Mehrschichtsysteme sind die (Mikro)Elektronik, Sensorik (Gas-, Druck-, Piezosensoren), Mikrosystemtechnik (z. B. Mikroreaktoren), keramische Filterelemente und Katalysatorträger.

[0022] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiel 1

##### Herstellung des n-Korunds

[0023] In einem Glasrührbehälter werden 16 l deionisiertes Wasser vorgelegt, in die 4 kg  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  unter Rühren zugegeben werden. Danach werden 60 g Aluminiumoxidkeime ( $\alpha$ -Aluminiumoxid oder Diaspor) in Form ei-

ner 5–20 gew.-%igen wässrigen Suspension (pH-Wert  $> 3$ ) zugesetzt. Die Lösung wird auf eine Temperatur von  $85^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  erwärmt. Mittels wässriger Ammoniaklösung (25 Gew.-%) wird der pH-Wert der Lösung auf  $\text{pH} = 4,8 \pm 0,1$  eingestellt. Die Lösung wird 72 h bei einer Temperatur von  $85^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  unter Rühren gehalten. Nach den 72 h können zwei alternative Wege zur Herstellung von nanoskaligem Korund eingeschlagen werden.

#### Methode 1

[0024] Die erhaltene Lösung wird eingefroren (beispielsweise bei  $-30^\circ\text{C}$ ) und anschließend getrocknet (Gefriertrocknung). Danach wird das Pulver mit einer Aufheizrate von 2 K/min auf  $400^\circ\text{C}$  aufgeheizt (Luftatmosphäre) und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wird das Pulver 1 h in einer Mörsermühle trocken zerkleinert. Anschließend wird das Pulver mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf  $800^\circ\text{C}$  gebracht und sofort mit einer Aufheizrate von 2 K/min auf  $900^\circ\text{C}$  erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Das so hergestellte Pulver hat eine spezifische Oberfläche von circa 20–60  $\text{m}^2/\text{g}$  und eine Dichte von 3,6–3,9  $\text{g}/\text{cm}^3$ , jeweils abhängig von den eingesetzten Keimen.

[0025] Nach dem Abkühlen wird das Pulver 3–4 h in einer Kugelmühle mit Aluminiumoxidmahlkugeln ( $\leq 1$  mm) und einer organischen Säure (TODS) als Dispergiertmittel/Oberflächenmodifikator dispergiert. Der Dispergiertmittel-Gehalt wird der spezifischen Oberfläche des synthetisierten Aluminiumoxidpulvers angepasst, so dass 4–5  $\mu\text{mol}$  TODS pro  $\text{m}^2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche enthalten sind. Nach dem Mahlprozeß wird der Feinanteil des erhaltenen Aluminiumoxidpulvers durch mehrmalige Zentrifugation abgetrennt. Die Trenngrenze bei der Zentrifugation liegt rechnerisch bei einer Partikelgröße von ca. 40 nm. Der Feinanteil besteht zu einem überwiegenden Anteil ( $> 90\%$ ) aus nicht  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln. Das Zentrifugat wird zur Entfernung des Lösungsmittels gefriertrocknet.

#### Methode 2

[0026] Die erhaltene Lösung wird in Portionen, die ca. 400 g Ammoniumnitrat enthalten, zur Entfernung der gelösten Ammoniumnitrat-Ionen durch Dialyse gereinigt. Dazu wird die Lösung in einen Dialyseschlauch (Porengröße 2,5–3 nm) eingefüllt und ca. 2 Stunden in deionisiertem Wasser aufbewahrt, danach wird das Wasser ausgetauscht und erneut 2 Stunden dialysiert. Die dialysierte Lösung wird eingefroren (beispielsweise bei  $-30^\circ\text{C}$ ) und anschließend getrocknet (Gefriertrocknung). Gegebenenfalls kann man danach das Pulver noch mit einer Aufheizrate von 2 K/min auf  $400^\circ\text{C}$  aufheizen (Luftatmosphäre) und 1 h bei dieser Temperatur halten. Dieser Schritt ist jedoch nicht unbedingt erforderlich. Anschließend wird das Pulver mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf  $800^\circ\text{C}$  gebracht und sofort mit einer Aufheizrate von 2 K/min auf  $900^\circ\text{C}$  erwärmt. Bei  $900^\circ\text{C}$  wird eine Halteperiode von 1 h eingefügt.

[0027] Das so hergestellte Pulver hat eine spezifische Oberfläche von ca. 18–22  $\text{m}^2/\text{g}$  und eine Dichte von 3,95–3,98  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Die Primärpartikelgröße liegt zwischen 40–70 nm, das Pulver ist im redispergierten Zustand schwach agglomeriert.

## Beispiel 2

## Herstellung von gesinterten Aluminiumoxid-Schichten in Mehrlagensystemen

[0028] 10,5 g des in Beispiel 1 hergestellten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden zusammen mit 2,8 g eines 1 : 1 Lösungsmittelgemisches aus Ethylenglycol und Diethylenglycolmonobutylether und 0,5 g Polyvinylpyrrolidon als Bindemittel homogen vermischt. Als Mischaggregate können Mörser, Kneter oder Mörsermühlen verwendet werden. Die dabei erhaltene Paste wird zur abschließenden Homogenisierung mehrfach auf einen Dreiwalzenstuhl aufgegeben.

[0029] Die Aluminiumoxidpaste wird über ein Dick-schichtverfahren (Siebdruck) auf bereits gesinterte Korundsubstrate bzw. grüne (ungesinterte) Substrate aus Yttriumstabilisiertem (3 Mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) Zirkondioxid in Trockenschichtdicken bis zu 30  $\mu\text{m}$  aufgetragen und im Umlufttrockenschrank bei 80°C rissfrei getrocknet. Die gedruckten Schichten auf den Korundsubstraten werden bei 1200°C (Aufheizrate 5 K/min) mit einer Haltezeit von 1 Stunde thermisch verdichtet. Die Verdichtung der auf grüne (ungesinterte) Substrate aus Yttriumstabilisiertem Zirkondioxid gedruckten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten erfolgt zweistufig. In der ersten Stufe wird die im Verbund enthaltene Organik unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) bei Temperaturen bis zu 450°C durch thermische Zersetzung entfernt. Die Aufheizdauer beträgt 10 Stunden, Haltezeit 3 Stunden. Die thermische Verdichtung bis zum dichten Materialverbund erfolgt in einem Atmosphärenofen bei Temperaturen von 1200°C, Haltezeit 3 Stunden, Aufheizrate 5 K/min.

## Beispiel 3

Herstellung von gesinterten Aluminiumoxid-Sinterkörpern aus erfindungsgemäßigem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver

[0030] 2 g des in Beispiel 1 hergestellten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvers werden mit 1 g eines Lösungsmittelgemisches aus Ethylenglycol/Diethylenglycolmonobutylether (1 : 1) sowie 0,15 g eines Cellulose-Bindemittels homogen vermischt und bei 100°C getrocknet. 200 mg der Mischung werden in einem uniaxialen Preßwerkzeug mit 5 mm Innendurchmesser bei einem Druck von 200 MPa verdichtet. Anschließend wird in einer Kaltisostatpresse bei 400 MPa nachverdichtet. Der Preßling wird bei 1200°C (1 h) unter Luftatmosphäre thermisch verdichtet. Der Formkörper hat nach der Sinterung eine Dichte von 3,85 g/cm<sup>3</sup> (96,5% der Theorie).

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von nanoskaligen Korundpulvern, bei dem man zunächst einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor herstellt durch Versetzen einer wässrigen Lösung einer Aluminiumverbindung mit Keimkristallen und Zugabe einer Base und den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor dann durch Calcinieren bei erhöhter Temperatur in Korund überführt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man vor der Calcinierung die neben dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursor vorhandenen Salze abtrennt, das erhaltene Produkt bei Temperaturen von 700 bis 975°C calciniert und gegebenenfalls vorhandene Feinanteile (< 40 nm) entfernt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aluminiumverbindung Aluminium(III)nitrat, Aluminium(III)chlorid, Aluminium(III)acetat oder Aluminium(III)ethylat verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Keimkristalle Korund- oder Dia-

spor-Keime verwendet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursors eine thermisch abtrennbare Base, vorzugsweise Ammoniak verwendet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß während und/oder nach der Herstellung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Precursors eine Reifung bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 100°C erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Calcinierung die Salze durch Dialyse und/oder thermische Zersetzung abtrennt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Calcinierung bei 800 bis 900°C durchführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man vorhandenen Feinanteil durch Dispergieren des Korundpulvers und anschließende Zentrifugation entfernt.

9. Nanoskaliges Korundpulver mit einem Gehalt an  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  von mindestens 80 Gew.-% und einer Dichte von mindestens 3,90 g/cm<sup>3</sup>, erhältlich nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 8.

10. Zusammensetzungen enthaltend ein nanoskaliges Korundpulver nach Anspruch 9 und übliche Verarbeitungshilfsmittel.

11. Verfahren zur Herstellung von dichten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sinterkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zusammensetzung nach Anspruch 10 in einem üblichen Formgebungsverfahren zu einem Formkörper oder einem Bestandteil einer Mehrschichtenstruktur formt und dann sintert.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterung bei Temperaturen 1200°C erfolgt.